

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к выполнению лабораторной и самостоятельной работ по теме:

«Скандий, иттрий, лантан и лантаноиды. Основные свойства»

по курсу «Общей и неорганической химии»
для студентов химических и общетехнических
специальностей дневной и заочной форм обучения

Утверждено
редакционно-издательским
советом университета,
протокол № 1 от 22.06. 2017 г.

Харьков
НТУ «ХПИ»

2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к выполнению лабораторной и самостоятельной работ по теме:

«Скандий, иттрий, лантан и лантаноиды. Основные свойства»

по курсу «Общей и неорганической химии»
для студентов химических и общетехнических
специальностей дневной и заочной форм обучения

Харьков
НТУ «ХПИ»

2017

Методические указания к выполнению лабораторной и самостоятельной работ по теме: «Скандий, иттрий, лантан и лантаноиды. Основные свойства» по курсу «Общей и неорганической химии» для студентов химических и общетехнических специальностей дневной и заочной форм обучения /сост. Т. А. Христофорова, В.И. Булавин, Т. В. Школьников, А.В. Крамаренко, И.В. Асеева. – Харьков: НТУ "ХПИ", 2017. – 48с.

Составители: Т.А. Христофорова
В.И. Булавин
Т.В. Школьников
А.В. Крамаренко
И.В. Асеева

Рецензент М.Н. Волобуев

Кафедра общей и неорганической химии

ВСТУПЛЕНИЕ

В последнее время резко вырос интерес к редкоземельным металлам (РЗМ). Это связано с ростом спроса на металлы и сплавы, обладающие уникальными технологическими свойствами. При этом стоимость некоторых лантаноидов, таких, как тербий, лютеций, диспрозий, европий, сопоставима или превышает стоимость золота и платины. Долгое время редкоземельные металлы считались химически малоинтересными. Ситуация изменилась в корне, когда в 60-е годы XX века на основе новой технологии разделения изотопов урана появились технологии получения чистых редкоземельных элементов (РЗЭ).

- Учёные сразу отметили **магнитные свойства** некоторых РЗЭ. Теперь без магнитных сплавов РЗМ невозможно производство энергосберегающих ламп, гибридных автомобилей, систем наведения и ночного видения, беспилотных летательных аппаратов. Также эти металлы используются в технологиях stealth (технологии снижения заметности для радара). Неодимовым магнитом можно поднимать грузы до 400 кг. Эти магниты используются в производстве жёстких дисков для компьютеров, в DVD-приводах компьютеров, в изготовлении динамиков наушников, мобильных телефонов, смартфонов, планшетов, колонок для большей громкости динамика. Неодимовые магниты теряют не более 1 – 2 % своей намагниченности за 10 лет. Но их можно легко размагнитить, нагрев до температуры +70 °С. Сплав самария с кобальтом не теряет магнитных

свойств до 500 °С. Магнитный сплав с неодимом и европием в виде цилиндра высотой 2 и диаметром 1,5 см притягивает 900 кг груза.

- Соединения РЗЭ разноцветны, поэтому применяются в производстве **цветных стекол**.
- Почти все РЗЭ используются в различных твердых **лазерных материалах** и как **активирующие добавки к люминофорам**.
- В виде **мишметалла** используют для приготовления пиррофорных сплавов, из которых готовят кремни для зажигалок, смеси для трассирующих снарядов и пуль и т. д.
- Их применяют в качестве присадок (**раскислителей**) к цветным металлам и сплавам как **геттеры** (геттер — газопоглотитель, вещество, поглощающее и прочно удерживающее газы (кроме инертных), связывая их за счёт хемосорбции (химическая адсорбция — адсорбция, при которой между адсорбентом и адсорбатом в монослое на поверхности происходит образование химической связи) в высоковакуумных приборах.
- **В сплавах специального назначения:** например, добавки церия, неодима к сплавам магния повышают жаростойкость, что важно **для оболочек искусственных спутников**, деталей управляемых снарядов, **сверхзвуковых самолетов**. Например, добавка 1 % скандия в алюминий увеличивала прочность сплава в 1,5 раза.
- Гадолиний, самарий, европий хорошо поглощают тепловые нейтроны и поэтому применяются **в ядерных реакторах**.
- Некоторые РЗЭ излучают мягкие рентгеновские лучи (0,23 Мэв) и поэтому используются в **атомных микробатареях**.
- Ферриты, содержащие небольшие количества оксида скандия, применяются **в быстродействующих счетно-решающих устройствах**.
- Лантаноиды широко применяют как эффективные **катализаторы** в нефтяной и химической промышленности.
- Редкоземельные металлы являются необходимым компонентом

смартфонов, планшетных компьютеров и ЖК-телевизоров.

Смартфоны производятся с использованием небольшого количества, но широкого спектра разных редкоземельных элементов. Среди них – иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, гадолиний, европий, тербий и диспрозий (см. Приложение).

Такое широкое применение редкоземельных металлов в высокотехнологичных производствах объясняет их новое название «золото XXI века» и объясняет повышенный интерес к ним ученых всего мира.

Данные методические указания содержат лабораторный практикум, расчетные задачи и составлены по рекомендациям NALM (New Adult Learning Education) – нового образования взрослых. Оно зародилось в Германии в 70-х годах и успешно распространяется во многих странах Западной и Восточной Европы, Америки, Африки, Австралии. Дидактической особенностью NALM является семишаговый путь обучения.

Шаг 1. Объективное наблюдение

Шаг 2. Выработка субъективного отношения

Шаг 3. Переработка, «переваривание» полученных знаний

Шаг 4. Индивидуализация усвоенного материала

Шаг 5. Практика

Шаг 6. Новые способности

Шаг 7. Творчество

Эта методология была разработана на основе рекомендаций Рудольфа Штайнера – основателя вальдорфской педагогики, признанной ЮНЕСКО педагогией XXI века.

Методики нового образования взрослых, разработанные авторами, уже успешно применялись ими на ряде практических занятий по общей и неорганической химии. Особенностью процесса обучения, организованного по семи шагам, является создание эмоциональной заинтересованности студентов, что приводит к эффективному решению учебных задач с приобретением не только новых навыков, но и новых способностей. Важно

отметить, что во время подобных занятий также появляется умение видеть и преодолевать барьеры в интеллектуальной, эмоциональной и волевой сферах человека, что ведет к развитию личностных качеств как студента, так и преподавателя.

Процесс познания начинается с наблюдения. И данные методические указания начинаются с лабораторных опытов. Но так как подавляющее большинство редкоземельных металлов чрезвычайно дорогостоящее, то возможности вуза в демонстрации химических опытов в лаборатории ограничены. Ссылки на интернет - ресурсы дают возможность наблюдать химические свойства редкоземельных металлов в You Tube. Усилить живой интерес к РЗЭ помогает использованный авторами прием «загадки-разгадки». Наблюдение за природными и социальными феноменами всегда приводит к желанию их понять, к любознательному вопросу. Ответы на эти вопросы современный человек ищет в Школе. Связанные с уникальными свойствами РЗМ вопросы – «загадки» вызывают неподдельный интерес и желание узнать ответ, который можно прочесть в «разгадках». Этот прием стимулирует познавательную активность студентов, дополняя наблюдения, позволяет выработать субъективное суждение об изучаемых металлах. Обсуждение группой как общих, так и уникальных свойств РЗМ позволяет глубоко переработать новую информацию с последующей ее индивидуализацией. Предложенные практические задания и наблюдение за своими барьерами позволяют приобрести как новые навыки в решении инженерных задач, так и новые способности в саморазвитии. Привлечение искусства: сочинение стихотворения, песни, «жеста» запомнившегося металла, изображение его применения – помогает проявиться творческому импульсу человека, что является основной задачей педагогики NALM.

Данные методические указания рассчитаны на студентов химических и общетехнических специальностей дневной и заочной форм обучения.

Цель работы: ознакомление с основными свойствами редкоземельных элементов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

1. Получение и свойства тригидроксида церия

Материалы: 10%-ные растворы нитрата церия (III), соляной, серной и азотной кислот, натрий гидроксида.

Ход опыта

К 1 мл раствора церий (III) нитрата долейте такой же объем разбавленного раствора натрий гидроксида. Наблюдайте за образованием осадка $\text{Ce}(\text{OH})_3$. Разделите осадок с раствором на две пробирки и долейте в одну из них избыток раствора натрий гидроксида. Растворяется ли осадок?

В другую пробирку добавьте разбавленной соляной, серной или азотной кислоты и наблюдайте за растворением осадка. Какой можно сделать вывод про химический характер церий (III) гидроксида? Напишите уравнения реакции.

2. Малорастворимые соли церия (III)

Материалы: 10%-ные растворы церий (III) нитрата, натрий гидрофосфата, соляной, серной и щавелевой кислот.

Ход опыта

Налейте в пробирку 1 мл раствора церий (III) нитрата и добавьте раствор натрий гидрофосфата. Наблюдайте за образованием осадка церий(III) фосфата CePO_4 . Доливая разбавленную соляную кислоту, наблюдайте за постепенным растворением осадка.

К раствору церий (III) нитрата добавьте раствор щавелевой кислоты или ее соли. Выпадает белый порошкообразный осадок церий (III) декагидратаоксалат $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Подействуйте на него разбавленной соляной или серной кислотой. Растворяется ли осадок? Напишите уравнения реакций.

3. Получение и свойства церий (IV) гидроксида

Материалы: 10%-ные растворы церий (IV) сульфата, серной кислоты, натрий гидроксида.

Ход опыта

К 1 мл раствора церий (IV) сульфата долейте разбавленный раствор натрий гидроксида и наблюдайте за образованием желтого осадка церий (IV) гидроксида $\text{Ce}(\text{OH})_4$.

Разделите осадок с раствором на две пробирки. В одну из них долейте избыток щелочи, а в другую – разбавленную серную кислоту. Что при этом наблюдается? Какой вывод можно сделать про химический характер полученного церий (IV) гидроксида? Напишите уравнения реакций.

4. Восстановительные свойства соединений церия (III)

Материалы: 10%-ные растворы церий (III) нитрата, натрий (IV) карбоната, калий перманганата.

Ход опыта

К раствору нитрата церия (III) долейте вначале раствор натрий карбоната, а потом по капле – раствор калий перманганата. Наблюдайте за обесцвечиванием раствора. Напишите уравнение реакции.

5. Окислительные свойства соединений церия (IV)

Материалы: 10%-ные растворы церий (IV) сульфата, калий йодида.

Ход опыта

К подкисленному серной кислотой раствору церий (IV) сульфата, добавьте по каплям раствор калий йодида. Что при этом наблюдается? Напишите уравнения реакций.

6. Реакция Белоусова – Жаботинского с цериевым катализатором (видео-обзор по адресу: https://www.youtube.com/watch?v=30r0W71_QTw)

Это химическая реакция, протекающая в колебательном режиме, при котором некоторые параметры реакции (цвет, концентрация компонентов,

температура и др.) изменяются периодически, образуя сложную пространственно-временную структуру реакционной среды.

В реакции используется в качестве органического восстановителя яблочная кислота, в качестве окислителя бромат калия, среда – серная кислота, индикатор – ферроин, катализатор – соль церия Ce^{3+} .

7. Химические свойства РЗЭ: (см.опыты в Интернет-ресурсах по ссылкам)

Галлий - металл, который плавится в руке

<https://www.youtube.com/watch?v=LkI1lihNeH0>

Индий - металл, который можно кусать зубами

<https://www.youtube.com/watch?v=O8kbUMP5-m4>

Неодим - Металл, из которого делают магниты

<https://www.youtube.com/watch?v=W-j4sSmrvcs>

Лантан - Металл, из которого делают оптоволокно

<https://www.youtube.com/watch?v=woTgDruJWkI>

Скандий - Металл, издающий странные звуки

<https://www.youtube.com/watch?v=GzEuy18eljQ>

Европий - металл, Активирующий свечение

<https://www.youtube.com/watch?v=ZVYM22Cmp84>

Празеодим - металл, замедляющий свет

<https://www.youtube.com/watch?v=9qk3KEkEtcc>

ЗАГАДКИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

1. Какие металлы называют «золотом XXI века»?
2. Что такое «земли»?
3. Что такое «редкие земли»?
4. В какой группе и периоде находятся лантаноиды?
5. Почему лантаноиды называли лантаноидами?
6. Редки ли редкоземельные металлы?
7. Лантаноиды получают в основном из двух минералов. Каких?
8. Сколько монацита в монацитовом песке?

9. Каковы способы обогащения РЗЭ?
10. Что включает химическая переработка рудных концентратов?
11. Какой лантаноид самый дешевый?
12. Какой лантаноид самый дорогой ?
13. Какой из лантаноидов чаще всего используется?
14. Какой из лантаноидов ферромагнитен?
15. Если ли среди лантаноидов радиоактивные?
16. Какой лантаноид «вымер» и возрожден?
17. Кто первый предложил вынести лантаноиды за пределы ПСЭ?
18. Кто «поставил на место» лантан?
19. На какие две группы делят лантаноиды?
20. Чем различаются группы лантаноидов?
21. Какой элемент из лантаноидов «скрывался» от ученых 36 лет и получил название «скрывающийся»?
22. Какова обычная валентность лантаноидов?
23. Какие лантаноиды могут иметь аномальную валентность?
24. Почему у лантаноидов возможна степень окисления +2 и +4?
25. Что такое лантаноидное сжатие?
26. Какой реакцией был впервые получен лантан?
27. Что такое мишметалл?
28. Применение мишметалла?
29. Как отделяют Се от лантана и других РЗЭ?
30. Как получить лантан из его LaCl_3 ? Какова чистота этого лантана?
31. Можно ли получать РЗЭ химической чистоты?
32. Как получить лантан с помощью кальциетермии? Какова чистота этого лантана?
33. Где используется La_2O_3 ?
34. Какой лантаноид при введении в чугун вдвое увеличивает его прочность?
35. Что делает иттрий с чугуном?

36. Какой лантаноид плавится при той же температуре, что и железо?
37. Что «делают» РЗЭ в сталях?
38. Что «делают » РЗЭ в сплавах?
39. Какой лантаноид содержится в минерале, открытом и названном в год полета Ю.Гагарина – гагарините?
40. Какое государство лидирует по производству РЗЭ?
41. Какие географические пункты отражены в названиях лантаноидов?
42. С помощью какого РЗЭ были обнаружены совершенно незаметные письмена на ассирийском шлеме IX в. до н.э.?
43. Почему европий находится в природе в кальциевых минералах?
44. Какой неизвестный элемент Д.И. Менделеев назвал экабором и предсказал его атомную массу и свойства?

«РАЗГАДКИ» редкоземельных элементов

1. «Золотом XXI века» называют редкоземельные металлы.
2. «Землями» в старину называли тугоплавкие оксиды металлов ($t_{пл.}(La_2O_3)=2600\text{ }^{\circ}C$).
3. «Редкие земли» - это название исторически сложилось в конце XVIII – начале XIX века, когда ошибочно считали, что РЗЭ редко встречаются в земной коре. Сейчас под этим термином подразумевают оксиды скандия, иттрия, лантана и его аналогов.
4. Лантаноиды располагаются в третьей группе побочной подгруппы Периодической системы. В короткой форме Периодической системы Д.И. Менделеева они вынесены в предпоследний ряд.
5. Эти элементы следуют в таблице сразу после лантана, и поэтому их называют соответственно лантаноиды. Окончание «оид» указывает на подобие. Термин лантаноид означает «лантаноподобные». Поэтому им пользуются для обозначения 14 элементов – аналогов лантана.

- 6.** «Редкие земли» не редки. Известно 70 минералов собственно редкоземельных элементов и еще около 200 минералов, в которые они входят как примеси. Церий в земле больше, чем свинца, а самых редких из редкоземельных больше, чем ртути. По суммарной распространенности они превосходят свинец в 10 раз, молибден – в 50 раз, вольфрам – в 165 раз.
- 7.** Лантан, церий и элементы цериевой подгруппы получают, в основном, из монацита и бастнезита.
- 8.** Одна тонна монацитового песка содержит 330 г монацита. Монацит – это минерал, представляющий собой смесь ортофосфатов редкоземельных металлов (Ce, La, Nd,..., Th)PO₄. Сумма редкоземельных оксидов в монаците составляет 55 – 74 % (Ce, La, Nd, Y и элементы иттриевой группы 1 – 8 %, а (P₂O₅) – от 18,4 до 31,5 %.
- 9.** Монацитовый песок обогащают гравитационным методом, так как плотность монацита $\approx 5 \text{ г/см}^3$, а плотность песка в среднем $2,7 \text{ г/см}^3$.
- 10.** Хим. переработка рудных концентратов включает выщелачивание, отделение радиоактивных примесей, выделение хим. концентратов РЗЭ (загрязненные оксиды, оксалаты, фториды, хлориды, сульфаты и др.), разделение самих РЗЭ и получение металлов. Для выщелачивания применяют кислоты или щелочь.
- 11.** Самый дешевый лантаноид – церий. Стоимость 1 кг примерно 1000 грн. Церий и неодим удовлетворяют примерно на 50 % спрос на РЗЭ.
- 12.** Все лантаноиды с нечетными атомными номерами стоят дороже золота и платины. Список значимости самых дорогих редкоземельных металлов выглядит так:
- Тербий.
 - Неодим.
 - Европий.
 - Лютеций.

Самым дорогим из представленных металлов является лютеций, 3 – 3,5 тысячи долларов за 1 килограмм чистого вещества.

13. Церий

14. Гадолиний, диспрозий и гольмий проявляют ферромагнитные свойства, почти все лантаноиды парамагнитны.

15. Один. Это №61 – прометий Pr.

16. Радиоактивного прометия уже нет на Земле, но его воссоздали в ядерных реакциях.

17. Непериодичность лантаноидов, выпадающая из строгой последовательности ПСЭ, не мог объяснить даже Д.И.Менделеев. Вынести лантаноиды за пределы основной части таблицы предложил профессор Пражского университета Богуслав Браунер, о котором Д.И.Менделеев отозвался так: «Надо быть знатоком редких земель каков Браунер», который написал: «Что касается систематики элементов редких земель и их места в периодической системе, то в настоящее время можно с уверенностью считать, что скандий, иттрий и лантан стоят в четных рядах третьей группы. Прочие элементы редких земель образуют вероятно междупериодическую группу».

18. Д.И.Менделеев поставил лантан в III группу, приписав ему атомную массу 138 – 139.

19. На цериевую и иттриевую. **Цериевая** (лёгкие — $_{58}\text{La}$, $_{59}\text{Ce}$, $_{60}\text{Pr}$, $_{61}\text{Nd}$, $_{62}\text{Sm}$, $_{63}\text{Eu}$) и **иттриевая** (тяжёлые — $_{39}\text{Y}$, $_{64}\text{Gd}$, $_{65}\text{Tb}$, $_{66}\text{Dy}$, $_{67}\text{Ho}$, $_{68}\text{Er}$, $_{69}\text{Tm}$, $_{70}\text{Yb}$, $_{71}\text{Lu}$) .

20. Цериевая и иттриевая различаются направлением спинов у электронов, заполняющих главную для лантаноидов четвертую оболочку. В цериевой группе атомы элементов имеют спины одного знака, а в иттриевой – половина электронов имеет спины одного знака, а половина – другого.

21. Лантан. Название *лантан* произошло от греческого слова «скрываться».

22. Как и положено элементам третьей группы лантаноиды обычно **трехвалентны**.

23. Самарий, европий, тулий, иттербий имеют две валентности: **+3 и +2**, а церий, празеодим, тербий, диспрозий **+3 и +4**.

24. Элементы с большими атомными объемами, такие как Sm, Eu, Tm, Yb крепче удерживают электроны, а потому бывают трех- и даже двухвалентными. А элементы с малыми атомными объемам, как у Ce, Pr, Tb, Dy, один из электронов заключен в оболочке недостаточно прочно – поэтому их атомы могут быть четырехвалентны.

25. Лантаноидным сжатием называют уменьшение размеров трехвалентного иона редкоземельных элементов от лантана к лютецию. Это объясняется тем, что с увеличением заряда ядра и числа электронов вокруг него растет сила притяжения между разноименными зарядами.

26. Металлический лантан впервые был получен К. Мозандером при нагревании хлористого лантана с калием $3K + LaCl_3 = La + 3KCl$

27. Мишметалл (нем. *Mischmetall* — смесь металлов) – сплав редкоземельных элементов, содержащий приблизительно 45 – 50 % Ce, 20 –25 % La, 15 % Nd и 10 % других редкоземельных элементов и железа – один из самых массовых и дешевых редкоземельных продуктов. Получают электролизом расплава смеси хлоридов РЗЭ. Мишметалл является промежуточным продуктом в процессе производства чистых редкоземельных металлов и их сплавов.

28. Мишметалл применяют в качестве легирующей добавки для раскисления и модифицирования чугуна, стали, сплавов цветных металлов на основе алюминия, магния, меди, титана. Напрямую используется как поглотитель кислорода в вакуумных трубках, в аккумуляторах, использующих гидриды металлов, в качестве пирофорного материала в пиротехнике, в качестве пирофорного состава для получения искр в зажигалках и других приборах, как добавка при изготовлении сталей и других сплавов. Добавка мишметалла позволяет значительно улучшить свойства сплавов. Например, добавки этого сплава к алюминиевым сплавам повышают их прочность на разрыв, жаропрочность, вибростойкость, пластичность этих сплавов. При добавлении мишметалла к никелевым сплавам увеличивается их теплостойкость. Разновидность мишметалла – ферроцерий.

29. Церий (Ce), проявляющий валентность +4, при отделении его от лантана и смеси лантаноидов переходит в осадок $\text{Ce}(\text{OH})_4$, а его трехвалентные аналоги остаются в растворе.

30. Лантан из его хлорида получают электролизом расплава. Чистота металла при этом до 99,5 % – технически чистый металл.

31. С помощью современных методов экстракционных и ионообменных, переплава в вакууме с двух- и трехкратной дистилляцией можно получить металл чистотой до 99,9 %.

32. Лантан с чистотой 99,79 % получают кальциетермическим способом при нагреве до 750 – 850 °C. $2\text{LaCl}_3 + 3\text{Ca} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 3\text{CaCl}_2 + 2\text{La}$

33. Широко используется оксид лантана La_2O_3 . Белый аморфный порошок, нерастворимый в воде, но растворимый в кислотах, – важный компонент оптических стекол. Добавки оксида позволили уменьшить размеры объектива при той же светосиле и намного улучшить качество цветной съемки. Фотообъективы фирмы «Кодак» содержат 20-40 % La_2O_3 .

34. Ферроцерий. При введении 4 кг его в 1 тонну чугуна прочность чугуна возрастает в два раза.

35. При добавлении сотых долей процента иттрия в чугун твердость его возрастает почти вдвое, а износостойкость – в 4 раза.

36. Иттрий и тулий. Их $T_{\text{пл}}=1552$ °C, $T_{\text{пл}}=1545$ °C, а $T_{\text{пл}}(\text{Fe})=1538$ °C

37. РЗЭ являются сильными раскислителями, дегазаторами и десульфаторами. Они повышают пластичность сталей, что облегчает прокатку и обработку резанием.

38. Добавки РЗЭ в легкие сплавы позволили более чем в три раза повысить жаропрочность (La, Ce, Pr, Nd, мишметалл) и одновременно коррозионную стойкость Mg-вых сплавов для деталей сверхзвуковых самолетов и искусственных спутников Земли. Иттрий повышает жаропрочность сплавов на основе Ni, Cr, Fe, Mo. Повышает *пластичность* V, W, Ta и их сплавов, а Ti, Cu, Mg, Al-вые сплавы, наоборот, *упрочняет*.

39. В 1961г. был обнаружен красивый неизвестный минерал с крупными

светло-желтыми шестигранными кристаллами. Его назвали в честь Ю.Гагарина – первого человека, взлетевшего в космос 12 апреля того же года. Формула гагаринита – $\text{NaCaY}(\text{Ce})\text{F}_6$.

40. На данный момент Китай добывает около 97 % мирового производства этого сырья.

41. Иттрий. Его название связано с названием крохотного шведского селения Иттербю, где в 1787 году был найден минерал гадолинит, в котором оказалась иттриевая земля. Ещё несколько элементов этой группы, найденных в том же минерале, впоследствии получили то же название, за вычетом первых букв: **иттрий, иттербий, тербий, эрбий**.

69-й элемент **тулий** также назван по старинному римскому названию Скандинавии.

21-й элемент **скандий** также получил своё название от Скандинавского полуострова, где впервые был обнаружен.

42. С помощью тулия-170 были обнаружены совершенно незаметные письмена и символические знаки на бронзовой прокладке ассирийского шлема IX в. до н.э. Шлем обернули фотопленкой и стали просвечивать изнутри мягкими гамма-лучами тулия. На проявленной пленке появились стертые временем знаки.

43. В реакциях с водой европий химически ведет себя как кальций. При $\text{pH} < 6$ европий способен мигрировать в воде в ионном виде. При более высоких уровнях pH европий образует плохо растворимые гидроксиды. При контакте с кислородом воздуха происходит дальнейшее окисление до Eu_2O_3 . Есть предположение, что в силу близких химических свойств европий может замещать в биологических системах кальций.

44. Скандий. «Экабор должен представлять металл... Этот металл будет не летуч и едва ли может быть открыт обычным путем спектрального анализа. Воду он не будет разлагать при обычной температуре, а при некотором возвышении температуры разложит, образуя основной окисел. Он будет, конечно, разлагаться в кислотах... ». (Д.И.Менделеев).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

К редкоземельным элементам относят семейство из 17-ти хим. элементов III группы побочной подгруппы Периодической системы элементов. Это скандий, иттрий, лантан и 14 лантаноидов: церий, празеодим, неодим,

III группа	прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций.
B	
Al	
²¹ Sc	
Ga	
³⁹ Y	
In	
⁵⁷ La	⁵⁸ Ce, ⁵⁹ Pr, ⁶⁰ Nd, ⁶¹ Pr, ⁶² Sm, ⁶³ Eu, ⁶⁴ Gd, ⁶⁵ Tb, ⁶⁶ Dy, ⁶⁷ Ho, ⁶⁸ Er, ⁶⁹ Tm, ⁷⁰ Yb, ⁷¹ Lu

Лантаноидами называют элементы № 58 – №71.

Таблица 1 – Этимология наименований лантаноидов

Z	С и м б о л	Имя	Происхождение
57	La	Лантан	От греч. «скрытый»
58	Ce	Церий	В честь тогда недавно открытой малой планеты Цереры
59	Pr	Празеодим	От греч. «зеленый близнец» (из-за зеленой линии в спектре), входил в состав минерала дидима вместе с неодимом, отсюда и название «близнец»
60	Nd	Неодим	«Новый близнец»
61	Pm	Прометий	От имени мифического героя Прометея, похитившего у Зевса огонь и передавшего его людям.
62	Sm	Самарий	По имени минерала самарскит, в котором был обнаружен
63	Eu	Европий	В честь Европы
64	Gd	Гадолиний	В честь ученого химика Юхана Гадолина
65	Tb	Тербий	В честь Иттербийского месторождения
66	Dy	Диспрозий	От греч. «труднодоступный»
67	Ho	Гольмий	Старинное название Стокгольма
68	Er	Эрбий	В честь шведской деревни Иттербю
69	Tm	Тулий	Thule – так во времена Римской империи называли Скандинавию
70	Yb	Иттербий	В честь шведской деревни Иттербю, где был найден гадолинит, в эрбиевой земле которого была обнаружена иттербиевая земля (оксид иттербия)
71	Lu	Лютеций	Древнеримское название Парижа

Элементы подгруппы скандия в природе

Первым из РЗЭ был открыт Y (иттрий) в 1794 Ю. Гадолином, открытие всех РЗЭ завершено к началу XX века.

РЗЭ первоначально были выделены в виде *оксидов*, сравнительно редко встречающихся в земной коре, поэтому они и получили название "редких земель". Но сейчас известно, что по числу атомов в земной коре многие из них стоят впереди такого элемента, как всем известный свинец. Скандий,

иттрий и лантан встречаются в рудах только совместно с лантаноидами или др. металлами (с ниобием, титаном, танталом, цирконием, гафнием и т.п.).

Несмотря на повсеместную распространенность редкоземельных элементов, их *концентрации* в земной коре достаточно низкие, и рассеянность ограничивает возможности их применения. Лантаноиды с четными номерами встречаются значительно чаще, чем с нечетными.

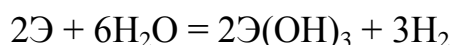
Месторождения РЗЭ по основному извлекаемому компоненту можно условно разделить на три группы: апатитовые, титан-циркониевые и тантал-ниобиевые. Новополтавское месторождение Украины относят к апатитовым, то есть основным сырьевым компонентом является апатит.

Редкоземельные элементы



Рис. 1. Образцы лантаноидов в виде простых веществ

В свободном состоянии лантаноиды – весьма активные металлы. В ряду напряжений они находятся значительно левее водорода. Электродные потенциалы лантаноидов составляют около – 2,4 В (табл.2). Поэтому все лантаноиды могут взаимодействовать с водой, вытесняя водород:



Из-за высокой активности к атмосферному кислороду и воде лантан, церий, иттрий и др. следует хранить в парафине (рис.1).

Таблица 2 – Основные характеристики элементов

Элемент	С и м в о л	Атом ный номер	Масса молярная, г/моль	Год откры тия	Относи- тельная атомная масса	Степени окисления в соедине- ниях	Плот- ность, г/см ³	Тем-ра плавления °С	Стандарт. электрод- ный потенциал В
Скандий	Sc	21	44,956	1879	44,956	+3	3,0	1539	-2,077
Иттрий	Y	39	88,966	1794	88,906	+3	4,45	1528	-2,327
Лантан	La	57	138,906	1839	138,9055	+3	6,16	920	-2,38
Церий	Ce	58	140,115	1839	140,12	+3,+4	6,79	804	-2,483
Празеодим	Pr	59	140,908	1885	140,9077	+3,+4	6,77	932	-2,462
Неодим	Nd	60	144,24	1885	144,24	+3	7,01	1024	-2,431
Прометий	Pm	61	145	1946	[145]	+3	7,26	1080	-2,423
Самарий	Sm	62	150,4	1879	150,4	+2,+3	7,54	1072	-2,414
Европий	Eu	63	151,96	1901	151,96	+2,+3	5,24	826	-2,407
Гадолиний	Gd	64	157,25	1880	157,25	+3	7,89	1312	-2,397
Тербий	Tb	65	158,9254	1843	158,9254	+3,+4	8,25	1353	-2,391
Диспрозий	Dy	66	162,50	1886	162,50	+3,+4	8,54	1409	-2353
Гольмий	Ho	67	164,9304	1879	164,9304	+3	8,78	1470	-2,319
Эрбий	Er	68	167,26	1843	167,26	+3	9,05	1522	-2,296
Тулий	Tm	69	168,9342	1879	168,9342	+2,+3	9,32	1545	-2,278
Иттербий	Yb	70	173,04	1878	173,04	+2,+3	6,96	821	-2,267
Лютеций	Lu	71	174,967	1907	174,967	+3	9,84	1663	-2,255

Вследствие большого подобия свойств лантаноидов их разделение является одной из труднейших задач химической технологии. Разделяют РЗЭ с помощью ионообменных смол и экстракцией соединений органическими растворителями.

Лантаноиды в основном получают кальцийтермическим восстановлением их из хлоридов и фторидов.

Таблица 3 – Электронная структура. Степени окисления элементов в соединениях

Элемент		Электронная конфигурация	Степень окисления	Элемент		Электронная конфигурация	Степень окисления
Церий	Ce	4f ² 6s ²	3, 4	Тербий	Tb	4f ⁹ 6s ²	3, 4
Празеодим	Pr	4f ³ 6s ²	3, 4	Диспрозий	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	3, 4
Неодим	Nd	4f ⁴ 6s ²	3	Гольмий	Ho	4f ¹¹ 6s ²	3
Прометий	Pm	4f ⁵ 6s ²	3	Эрбий	Er	4f ¹² 6s ²	3
Самарий	Sm	4f ⁶ 6s ²	1, 2, 3	Тулий	Tm	4f ¹³ 6s ²	1, 2, 3

Европий	Eu	$4f^7 6s^2$	2, 3	Иттербий	Yb	$4f^{14} 6s^2$	2, 3
Гадолиний	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	3	Лютеций	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	3

У Sc, Y и La в образовании химической связи участвуют d - и s -электроны, у остальных РЗЭ могут участвовать также f -электроны. Общая электронная конфигурация лантаноидов – $4f^{2-14} 5d^{0-1} 6s^2$.

По характеру заполнения $4f$ -орбиталей элементы семейства лантаноидов подразделяются на два подсемейства: первые семь элементов (Ce – Gd), у которых в соответствии с правилом Гунда $4f$ -орбитали заполняются по одному электрону, объединяются в подсемейство церия; семь остальных элементов (Tb - Lu), у которых происходит заполнение $4f$ -орбиталей по второму электрону, объединяются в подсемейство тербия. Характер заполнения $4f$ -орбиталей предопределяет внутреннюю периодичность свойств лантаноидов. Периодически изменяются металлические радиусы, степени окисления, температуры плавления и кипения, величины магнитных моментов, окраска и другие свойства. Лантаноиды в одинаковых степенях окисления имеют сходные химические свойства.

Таблица 4 – Устойчивые степени окисления

Элементы	Устойчивые степени окисления
Sc, Y, La, Gd, Lu	+3
Ce, Pr и Tb	+3, +4
Eu, Sm и Yb	+2, +3, +4

Некоторые лантаноиды проявляют так называемые аномальные степени окисления +2 и +4 (см.табл.4). Эти состояния окисления связывают с образованием наиболее устойчивых электронных конфигураций $4f^0$, $4f^7$, $4f^{14}$.

У лантаноидов увеличение атомного номера приводит не к повышению, а к понижению размеров атомов и ионов. Причина этого явления, называемого лантаноидным сжатием,— неполное экранирование добавочными $4f$ -электронами уже имеющихся $4f$ -электронов. С ростом атомного номера РЗЭ увеличивается эффективный заряд ядра, воздействующий на каждый из f -электронов, а неполное экранирование последних вызывает смещение электронных оболочек атомов ближе к ядру. Лантаноиды легко образуют *комплексные соединения*. Они — акцепторы, а наиболее вероятными биологическими лигандами для них являются карбоксильные и фосфатные группы. Координационные числа для них могут быть от 6 до 12.

Химические свойства редкоземельных металлов

Химическая активность редкоземельных металлов неодинакова. От скандия до лантана (сверху вниз по группе) химическая активность возрастает, а в ряду лантан — лютеций — снижается. Отсюда следует, что *наиболее активным металлом является лантан*.

Во влажном воздухе покрываются оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируются в холодной воде. Реагируют с горячей водой. Со щелочами, в основном, не реагируют.

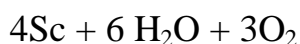
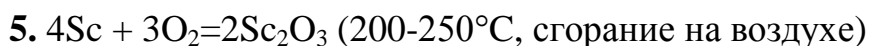
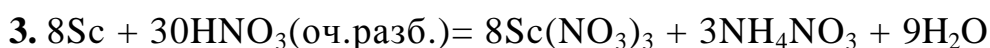
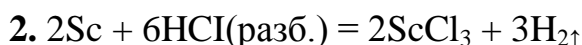
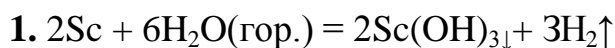
Лантаноиды очень реакционноспособны и легко взаимодействуют со многими элементами Периодической системы, энергично реагируют с галогенами, создавая MeF_3 . Они взаимодействуют с **углеродом, кремнием и фосфором**. С **серой и селеном** также реагируют, но **при нагревании**. С **водородом** лантаноиды образуют солеобразные гидриды MeH_2 и MeH_3 , которые по свойствам более близки к гидридам щелочно-земельных металлов, чем к гидридам d -элементов. В атмосфере **азота** при температуре $t = 750 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ образуют нитриды.

Поскольку металлы данной подгруппы активны, они легко растворяются в кислотах-неокислителях и кислотах-окислителях.

Краткие характеристики и химические свойства элементов № 21— № 71

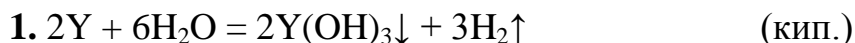
$_{21}\text{Sc}$ – скандий

Серебристо-белый с желтым оттенком (в виде порошка – серый), мягкий металл. Парамагнитен. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; Растворяется в кипящей воде, разбавленных кислотах. Не реагирует со щелочами. При нагревании реагирует с кислородом, хлором, серой, азотом.



$_{39}\text{Y}$ - иттрий

Серебристо-белый (в виде порошка – серый), мягкий пластичный металл. Парамагнитен. Во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде. Растворяется в кипящей воде, разбавленных кислотах. Не реагирует со щелочами. При нагревании реагирует с кислородом, хлором, серой, азотом, аммиаком.



2. $2Y + 6HCl \text{ (разб.)} = 2YCl_3 + 3H_2\uparrow$
3. $8Y + 30HNO_3 \text{ (оч.разб.)} = 8Y(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$
4. $2Y + nH_2 = 2YH_n$ ($2 < n \leq 3$, 450 °C)
5. $4Y + 3O_2 = 2Y_2O_3$
6. $4Y + 6H_2O + 3O_2 = 4Y(OH)_3$
7. $2Y + 3Cl_2 = 2YCl_3$ (100-200 °C)
8. $2Y + 3S = Y_2S_3$ (600-700 °C)
9. $2Y + N_2 = 2YN$ (выше 750 °C)
10. $2Y + 2NH_3 = 2YN + 3H_2$ (450-600 °C)
11. $Y + 6NO_2 = Y(NO_3)_3 + 3NO$ (до 140 °C)

⁵⁷La - лантан

Серебристо-белый (в виде порошка – серый), мягкий, пластичный пирофорный металл. Парамагнитен. Во влажном воздухе покрывается оксидно - гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде.

Растворяется в кипящей воде, разбавленных кислотах. Не реагирует со щелочами. При нагревании реагирует с кислородом, хлором, серой, азотом.

1. $2La + 6H_2O \text{ (гор.)} = 2La(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$
2. $2La + 6HCl \text{ (разб.)} = 2LaCl_3 + 3H_2\uparrow$
3. $8La + 30HNO_3 \text{ (оч.разб.)} = 8La(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$
4. $2La + nH_2 = 2LaH_n$ ($2 < n \leq 3$, выше 250° C)
5. $4La + 3O_2 = 2La_2O_3$ (450 °C, сжигание на воздухе)
6. $4La + 2H_2O + 3O_2 = 4LaO(OH)$
7. $2La + 3Cl_2 = 2LaCl_3$ (выше 100 ° C)
8. $2La + N_2 = 2LaN$ (750 °C сжигание на воздухе)
9. $2La + 3S = La_2S_3$ (600-800 ° C)
10. $2La + 2NH_3 = 2LaN + 3H_2$ (550 ° C)
11. $2La + 3H_2S = La_2S_3 + 3H_2$ (600-650 ° C)
12. $La + 6NO_2 = La(NO_3)_3 + 3NO$ (до 150 ° C)
13. $2La + Me_2O_3 = La_2O_3 + 2Me$ (1100 – 1200 °C; Me = Sm ,Eu , Yb)

$_{58}\text{Ce}$ – церий

Для церия характерной особенностью является свойство пирофорности (способность искриться при разрезании металла на воздухе). Церий в порошкообразном состоянии легко воспламеняется на воздухе, поэтому его используют при изготовлении кремней для зажигалок.

1. $2\text{Ce} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{гор})} = 2\text{Ce}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow$
2. $2\text{Ce} + 6\text{HCl}_{(\text{разб})} = 2\text{CeCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$
3. $\text{Ce} + 4\text{HNO}_{3(\text{разб})} = \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
4. $2\text{Ce} + n\text{H}_2 = 2\text{CeH}_n\uparrow$
5. $\text{Ce} + \text{O}_2 = \text{CeO}_2$
6. $2\text{Ce} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{CeCl}_3$
7. $2\text{Ce} + 3\text{S} = \text{Ce}_2\text{S}_3$
8. $2\text{Ce} + \text{N}_2 = 2\text{CeN}$
9. $\text{Ce} + 2\text{C}_{(\text{графит})} = \text{CeC}_2$

$_{59}\text{Pr}$ - празеодим

Белый с желтым оттенком пластичный металл. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде, растворяется в кипящей воде, разбавленных кислотах. Не реагирует со щелочами. При нагревании реагирует с кислородом, хлором, серой, азотом. Не реагирует с гидратом аммиака. Ион Pr^{3+} имеет желто-зеленую окраску.

1. $2\text{Pr} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{гор})} = 2\text{Pr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow$
2. $2\text{Pr} + 6\text{HCl}_{(\text{разб})} = 2\text{PrCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$
3. $\text{Pr} + 6\text{HNO}_{3(\text{конц})} = \text{Pr}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
4. $12\text{Pr} + 11\text{O}_2 = 2\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (350 °C, сгорание на воздухе)
5. $\text{Pr} + 2\text{S} = \text{PrS}_2$, $2\text{Pr} + 3\text{S} = 2\text{Pr}_2\text{S}_3$ (500 – 800 °C)
6. $2\text{Pr} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{PrCl}_3$ (300 °C)

⁶⁰Nd - неодим

Красивый серебристо-белый металл с легким золотистым оттенком. Легко окисляется на воздухе. Не реагирует со щелочами. Пассивируется в холодной воде. При нагревании реагирует с кислородом, хлором, серой. Ион Nd^{3+} имеет фиолетово-розовую окраску.

1. $2\text{Nd} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{гор})} = 2\text{Nd}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow$
2. $2\text{Nd} + 6\text{HCl}_{(\text{разб})} = 2\text{NdCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$
3. $\text{Nd} + 6\text{HNO}_{3(\text{конц})} = \text{Nd}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
4. $4\text{Nd} + 3\text{O}_2 = 2\text{Nd}_2\text{O}_3$
5. $2\text{Nd} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{NdCl}_3$
6. $2\text{Nd} + 3\text{S} = 2\text{Nd}_2\text{S}_3$
7. $4\text{Nd} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 4\text{Nd}(\text{OH})_3$

⁶¹Pm - прометий.

Этот элемент был выделен в процессе искусственного деления урана.

Радиоактивен! На воздухе покрывается оксидной пленкой. Реагирует с кислородом. Не реагирует со щелочами, с гидратом аммиака и холодной водой.

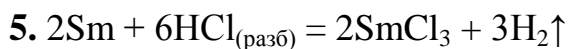
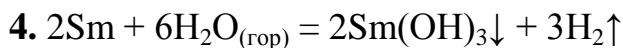
1. $2\text{Pm} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{гор})} = 2\text{Pm}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow$
2. $2\text{Pm} + 6\text{HCl}_{(\text{разб})} = 2\text{PmCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$
3. $\text{Pm} + 6\text{HNO}_{3(\text{конц})} = \text{Pm}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
4. $4\text{Pm} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 4\text{Pm}(\text{OH})_3\downarrow$
5. $4\text{Pm} + 3\text{O}_2 = 2\text{Pm}_2\text{O}_3$
6. $2\text{Pm} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{PmCl}_3$

⁶²Sm - самарий

Белый пластичный металл. На влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака.

Реагирует с водой, кислотами, кислородом, хлором, серой, азотом.

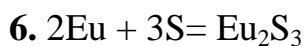
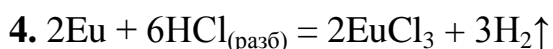
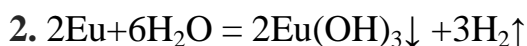
1. $4\text{Sm} + 3\text{O}_2 = 2\text{S}_2\text{O}_3$



${}_{63}\text{Eu}$ - европий

Европий – мягкий металл серебристо-белого цвета, самый легкий из лантаноидов и *самый неустойчивый* среди редкоземельных элементов - в присутствии кислорода воздуха и влаги быстро окисляется (корродирует) в обычных условиях. Вот поэтому чистый европий хранят в запаянных ампулах под слоем расплавленного парафина, а его обработкой занимаются в инертных условиях. По химическим свойствам, в том числе по взаимодействию с водой, очень напоминает кальций.

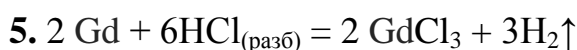
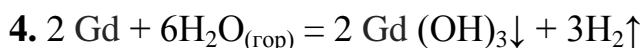
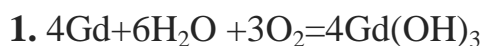
Растворяется в горячей воде, разбавленных кислотах. При нагреве взаимодействует с хлором, серой. Ион Eu^{2+} почти бесцветен со слабо-желтым оттенком, ион Eu^{3+} почти бесцветен со светло-розовым оттенком.



${}_{64}\text{Gd}$ - гадолиний

Белый мягкий пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде, не реагирует со

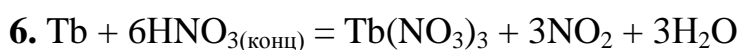
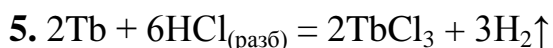
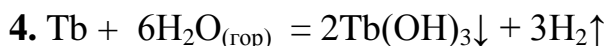
щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель, реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой.



⁶⁵Tb - тербий

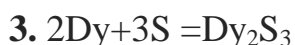
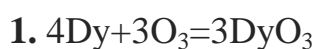
Белый мягкий пластичный металл. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака.

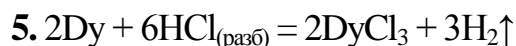
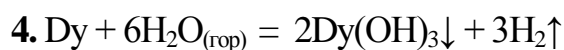
Сильный восстановитель, реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой.



⁶⁶Dy - диспрозий

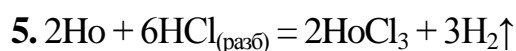
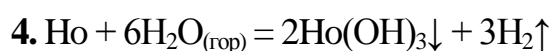
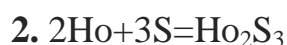
Белый мягкий пластичный металл с блеском серебра. На воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде, не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель, реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой.





$_{67}\text{Ho}$ — гольмий

Белый мягкий пластичный металл. На воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде, не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель, реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой.

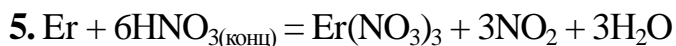
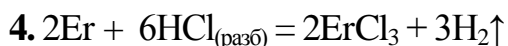
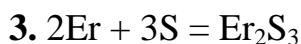


$_{68}\text{Er}$ — эрбий

Белый мягкий пластичный металл. Устойчив на воздухе. Пассивируется в холодной воде, не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель, реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. При нагревании реагирует с кислородом. Обладает основными свойствами, ему отвечает основание $\text{Er}(\text{OH})_3$ средней силы. Эрбий взаимодействует с минеральными кислотами, образуя соли эрбия(III). Ионы Er^{3+} окрашивают раствор в розовый цвет. К растворимым в воде солям эрбия относятся хлорид, нитрат, ацетат и сульфат, плохо растворимым — оксалат, фторид, карбонат и фосфат.

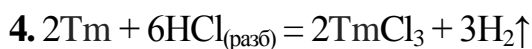
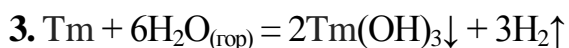
При взаимодействии Er с тригалогенидами эрбия образуются соединения ErHal с кластерами $\text{Er}_7\text{Hal}_{10}$, Er_6Hal_7 и другими.





$_{69}\text{Tm}$ – тулий

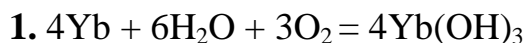
Серебристо-белый легко обрабатываемый пластичный металл. *Самый редкий* (если не считать радиоактивного прометия) из всех редкоземельных элементов. По тугоплавкости тулий второй среди лантаноидов: $t_{\text{пл.}}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. На воздухе компактный тулий практически не окисляется, при нагревании во влажном воздухе слабо окисляется. С минеральными кислотами реагирует, давая Tm^{3+} . Взаимодействует с галогенами, халькогенами и N_2 при нагревании. В водных средах находится в виде производных $\text{Tm}(\text{III})$. Существуют различные комплексные соединения $\text{Tm}(\text{III})$ с органическими и неорганическими лигандами. Сильный восстановитель, реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой; таким образом, например, были получены TmX_2 , где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Соединения $\text{Tm}(\text{II})$ легко гидролизуются водой, окисляются O_2 воздуха и водой. В халькогенидных системах туллий существует в виде $\text{Tm}(\text{III})$ и $\text{Tm}(\text{II})$..



$_{70}\text{Yb}$ - иттербий

Иттербий — светло-серый металл. Иттербий слабо окисляется на воздухе, быстро — при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, превращаясь в смесь оксида и карбоната. Реагирует с минеральными кислотами при комнатной

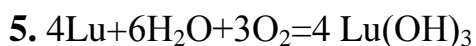
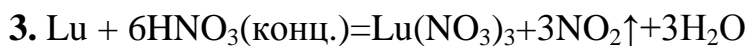
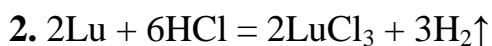
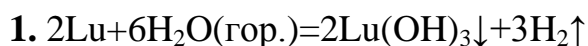
температуре. При нагревании выше 100 °С металлический иттербий реагирует с галогенами, азотом и водородом. Оксид Yb_2O_3 обладает основными свойствами. Сильное основание $\text{Yb}(\text{OH})_3$ образуется при действии щелочей на растворимые соли $\text{Yb}(\text{III})$.



$_{71}\text{Lu}$ - лютеций

Это *последний открытый* редкоземельный элемент и последний в ряду лантаноидов. Серебристо- белого цвета, мягкий, пластичный металл.

Лютеций – *самый тяжёлый* металл в своей группе. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде, а в горячей воде растворяется. Реагирует с разбавленными кислотами, при нагреве с хлором, серой. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Свойства соединений лютеция подобны свойствам соединений лантана.



Оксиды РЗЭ

Редкоземельные элементы чаще всего проявляют степень окисления +3. Из-за этого наиболее характерными являются оксиды Me_2O_3 – твёрдые, кристаллические и тугоплавкие соединения. Все оксиды Me_2O_3 обладают слабоосновными свойствами. Для церия, празеодима и тербия известны оксиды типа MeO_2 , а для европия, самария, иттербия – типа MeO (малоустойчивые).

В воде оксиды лантаноидов практически не растворяются, но энергично взаимодействуют с ней, образуя гидроксиды: $\text{Me}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Me}(\text{OH})_3$. При этом выделяется тепло. Оксиды тяжелых лантаноидов реагируют крайне медленно.

Таблица 5 – Характер оксидов лантаноидов. Химическое взаимодействие оксидов с водой

Оксид	Цвет	Характер	С холодной водой	С кипящей водой
Sc_2O_3	Белый	амфотерный	не реагирует	реагирует
La_2O_3	Белый	основный	реагирует	
Ce_2O_3	Желтый	основный	не реагирует	реагирует
CeO_2	Светло-зеленый	амфотерный	не реагирует	не реагирует
PrO_2	Черно-коричневый	амфотерный	не реагирует	не реагирует
Pr_2O_3	Желто-зеленый	основный	не реагирует	реагирует
Pr_6O_{11}	Черно-коричневый	основный	не реагирует	не реагирует
Sm_2O_3	Светло-желтый	основный	не реагирует	реагирует
Eu_2O_3	Бело-розовый	основный	не реагирует	реагирует
Gd_2O_3	Белый	основный	не реагирует	не реагирует
Tb_2O_3	Бесцветный	основный	не реагирует	реагирует
Dy_2O_3	Белый	основный	не реагирует	не реагирует
Ho_2O_3	Светло-желтый	основный	не реагирует	не реагирует
Tm_2O_3	Бесцветный	основный	не реагирует	не реагирует
Yb_2O_3	Белый	основный	не реагирует	реагирует
Lu_2O_3	Бесцветный	основный	не реагирует	не реагирует

Наиболее удобный способ получения Me_2O_3 – термическое разложение нитратов.

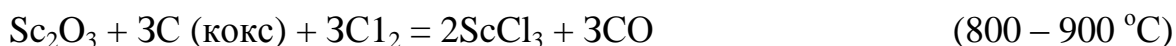
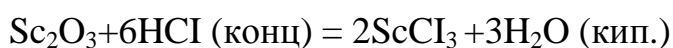
При нагреве до 200–400 °С в кислороде редкоземельные металлы сгорают с образованием $\text{Э}_2\text{O}_3$, а также CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 . Во время горения данных металлов в атмосфере кислорода выделяется большое количество тепла. Так, при сгорании 1 г лантана выделяется 224,2 ккал тепла, то есть в 20 раз больше, чем при сгорании бензина.

Только лишь Sc и Y при помощи образования защитной оксидной плёнки являются стойкими на воздухе (даже при нагревании до 1000 °С). Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ хорошо растворяются в HCl и HNO_3 , но, будучи прокалены, как и Al_2O_3 , теряют химическую активность, пассивируясь. С растворами щелочей $\text{Э}_2\text{O}_3$ не взаимодействуют.

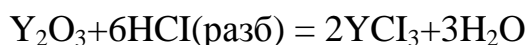
Химическая активность оксидов РЗЭ уменьшается от Ce_2O_3 к Lu_2O_3 .

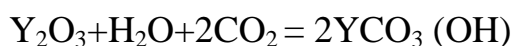
Химические свойства оксидов некоторых РЗЭ:

$_{21}\text{Sc}$ – скандий

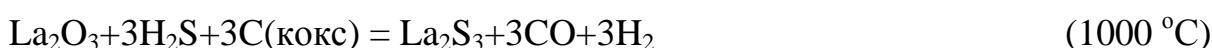
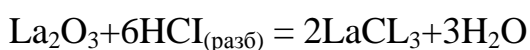
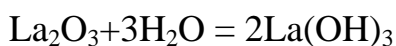


$_{39}\text{Y}$ – иттрий

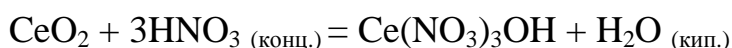
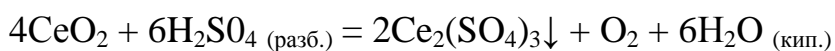
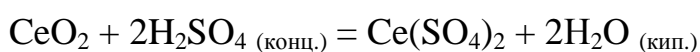
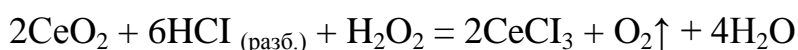
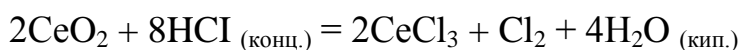
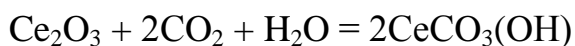
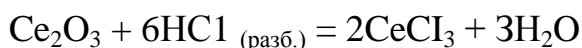
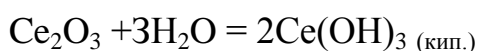




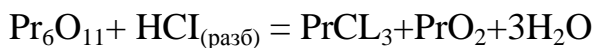
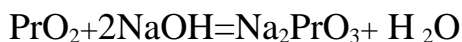
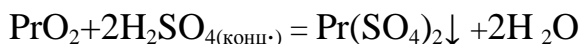
⁵⁷La – лантан



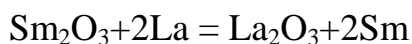
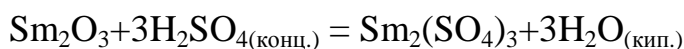
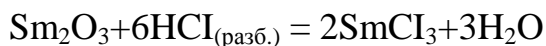
⁵⁸Ce – церий



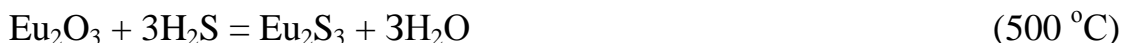
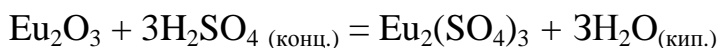
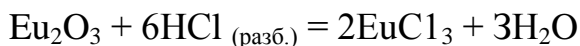
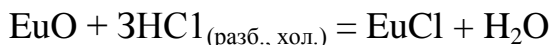
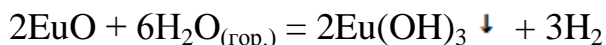
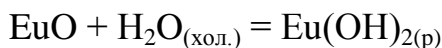
⁵⁹Pr – празеодим

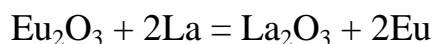


⁶²Sm - самарий

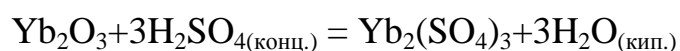
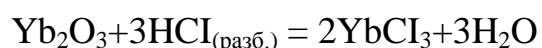


⁶³Eu - европий





$_{70}\text{Yb}$ - иттербий



Гидроксиды РЗЭ

Получение. В результате обменных реакций в виде аморфных осадков.

Для всех лантаноидов характерны гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_3$, для церия также $\text{Ce}(\text{OH})_4$, а для Eu и Yb – типа $\text{Э}(\text{OH})_2$. Гидроксиды лантаноидов по силе уступают лишь гидроксидам щелочно-земельных металлов. Кроме основания $\text{Lu}(\text{OH})_3$. Оно слабое, поэтому в водных растворах ионы Lu^{3+} в значительной степени гидролизуются.

Гидроксиды редкоземельных металлов малорастворимы в воде.

Способность $\text{Э}_2\text{O}_3$ соединяться с водой и растворимость $\text{Me}(\text{OH})_3$ уменьшаются в той же последовательности, что и активность металлов – от лантана к лютецию. $\text{Ce}(\text{OH})_3$ и $\text{Ce}(\text{OH})_4$ – слабые основания. $\text{Eu}(\text{OH})_2$ и $\text{Yb}(\text{OH})_2$ – сильные основания, заметно растворимые в воде.

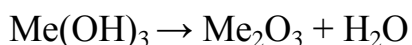
Гидрооксиды $\text{Me}(\text{OH})_3$ имеют основной характер и нерастворимы в щелочах. Лантаноидное сжатие приводит к уменьшению ионности связи $\text{Э}-\text{OH}$ и уменьшению основности в ряду $\text{Ce}(\text{OH})_3 - \text{Lu}(\text{OH})_3$. Поэтому $\text{Lu}(\text{OH})_3$ проявляет некоторые свойства амфотерности. Как и $\text{Sc}(\text{OH})_3$. Так, в

растворе $\text{Sc}(\text{OH})_3$ и концентрированной NaOH , получена соль $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблица 6 – Характеристики оснований РЗМ

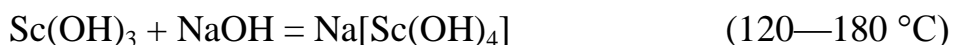
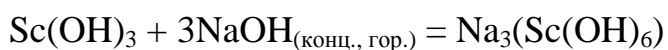
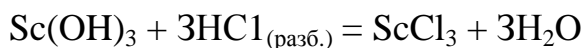
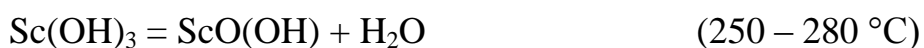
Основание	Цвет	Характер	Сила основания	Растворимость
$\text{Sc}(\text{OH})_3$	Белый студнеобразный осадок	амфотерный	слабое	М
$\text{Y}(\text{OH})_3$	Белый студнеобразный осадок	основной	сильное	М
$\text{Yb}(\text{OH})_3$	Аморфная масса	основной	сильное	М
$\text{Yb}(\text{OH})_2$	Белый студнеобразный осадок	основной	слабое	М
$\text{La}(\text{OH})_3$	Белый студнеобразный осадок	основной	сильное	М
$\text{Eu}(\text{OH})_2$	Светло-желтый	основной	слабое	М
$\text{Lu}(\text{OH})_3$	Белый студнеобразный осадок	амфотерный	слабое	М

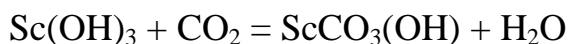
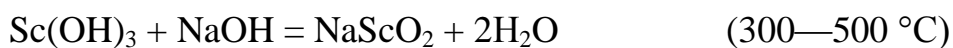
Основания $\text{Me}(\text{OH})_3$ легко разлагаются при нагревании:



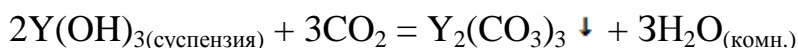
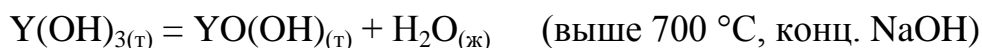
Химические свойства гидроксидов некоторых РЗЭ:

Скандий

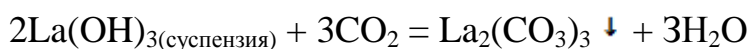
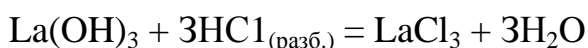
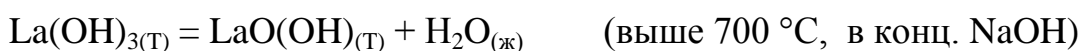




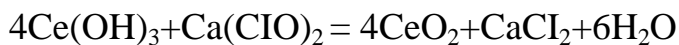
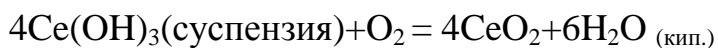
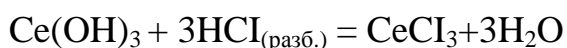
Иттрий



Лантан



Церий



Соли РЗЭ

Хлориды, сульфаты, нитраты и ацетаты трехвалентных лантаноидов растворимы в воде и кристаллизуются большей частью в виде кристаллогидратов различного состава. Фториды, оксалаты, фосфаты,

карбонаты и ферроцианиды малорастворимы в воде и разбавленных минеральных кислотах.

Катионы Ce(+3), Gd(+3), Tb(+3), Yb(+3), Lu(+3) бесцветны, Ce(+4) – ярко-желтый, Pm(+3), Eu(+3), Er(+3) имеют розовый цвет, Sm(+3), Dy(+3)-желтый, Pr(+3) – желто-зеленый, Tm(+3) – бледно-зеленый, Nd(+3) – красно-фиолетовый, Ho⁺³ – коричневато-желтый.

Большинство простых солей лантаноидов склонно к образованию двойных солей с солями щелочных металлов, аммония, магния. Лантаноиды образуют комплексные соединения с многими органическими веществами. Среди них важное значение имеют комплексы, образуемые с лимонной кислотой и рядом аминополиуксусных кислот.

Таблица 7 – Растворимость солей РЗМ в воде

	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	CH ₃ COO ⁻	CO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	оксалаты
Sc	P	P	M	P	P	P	M	M	M
Y	P	P	M	P	P	P	M	M	M
La	P	P	M	P	P	P	M	M	M
Ce	P	P	M	P	P	P	M	M	M
Pr	P	P	M	P	P	P	M	M	M
Nd	P	P	M	P	P	P	M	M	M
Pr	P	P	M	P	P	P	M	M	M
Sm	P	P	M	P	P	P	M	M	M
Eu	P	P	M	P	P	P	M	M	M
Gd	P	P	M	P	P	P	M	M	M
Tb	P	P	M	P	P	P	M	M	M
Dy	P	P	M	P	P	P	M	M	M
Ho	P	P	M	P	P	P	M	M	M
Er	P	P	M	P	P	P	M	M	M
Tm	P	P	M	P	P	P	M	M	M
Yb	p	P	M	P	P	P	M	M	M

Lu	P	P	M	P	P	P	M	M	M
----	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Задачи

1. Сколько тепла выделится при сгорании 1 кг лантана и 1 кг угля?
 $\Delta H^\circ_{298}(\text{La}_2\text{O}_{3(\text{к})}) = -1793,1 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^\circ_{298}(\text{CO}_{2(\text{г})}) = -393,51 \text{ кДж/моль}$

2. Определите массовую долю лантана и лютеция в их оксидах. Сравните.

3. Какой объем кислорода можно получить, если разложить 200 г нитрата лантана, а выход газа составит 80 %?

4. В избытке соляной кислоты растворили 7 г церия и 6,5 г цинка. Какой объем водорода, измеренный при нормальных условиях, выделится при этом?

5. Определите количество вещества и число молекул в 28 г сульфата лантана.

6. Определить массовую долю гидроксида самария в растворе, полученном при взаимодействии 10 г металлического самария со 100 г воды.

7. В растворе азотной кислоты массой 200 г с массовой долей 0,2 растворили 37 г триоксида церия. Найти массу полученной соли.

8. 80 г празеодима, с массовой долей примесей 10 %, прореагировали с HCl (разб). Определите объем выделившегося газа.

9. При взаимодействии 288 г неодима с концентрированной азотной кислотой выделился диоксид азота. Рассчитать объем этого газа и массу соли.

10. Из 1000 кг самария получили 76 кг раствора самарий (III) хлорида. Чему равна массовая доля выхода нитратной кислоты от теоретически возможного?

11. Какую массу празеодима можно получить из 15 т хлорида празеодима(III) при электролизе, если выход продукта составит 90 % от теоретического (сила тока 3 А, время электролиза 5 мин.) ?

12. Запишите формулу ундекаоксида гексапразеодима и охарактеризуйте его. Опишите способы получения.

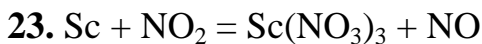
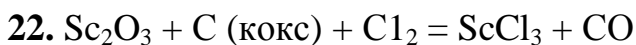
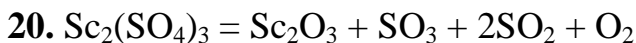
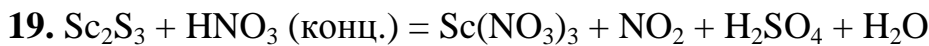
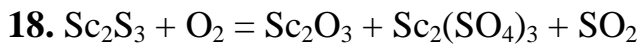
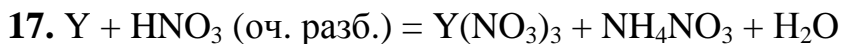
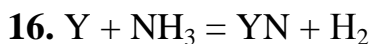
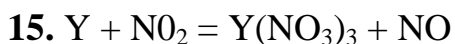
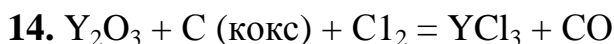
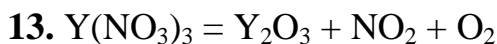
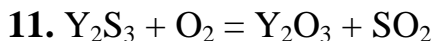
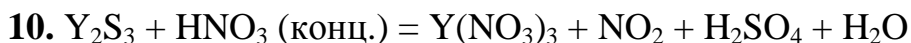
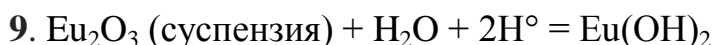
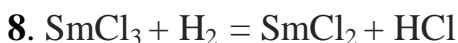
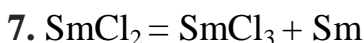
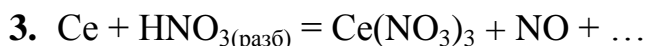
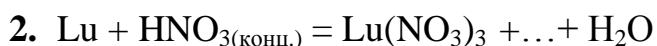
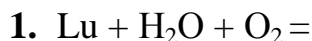
13. В результате взаимодействия диоксида празеодима с едким натром при спекании образуется соль Na_2PrO_3 . Закончите уравнение реакции. О каком свойстве диоксида свидетельствует эта реакция?

14. Церий в порошкообразном состоянии легко воспламеняется, поэтому его используют при изготовлении кремней для зажигалок. При какой температуре начинается горение церия?

15. Радиоактивный изотоп тулия испускает мягкие гамма-лучи, и поэтому широко используется в рентгеновских аппаратах для просвечивания живых тканей, органов, а также в рентгеновских дефектоскопах для просвечивания металлов. Напишите ядерную реакцию получения тулия 170 при облучении нейтронами природного тулия 169.

16. Записать окончания электронных и электронно-графических формул для атомов элементов подгруппы церия и тербия. Найти принципиальное различие.

Запишите уравнение ОВР и проставьте стехиометрические коэффициенты.



Приложение 1

Массовые проценты промышленного использования РЗЭ в 2009 г.

- Магниты (21 %)
- Катализаторы (20 %)
- Сплавы (18 %)
- Полировальные порошки (12 %)
- Оптические стекла (10 %)
- Люминофоры (7 %)
- Керамика (6 %)
- Другое (6 %)

Таблица П1.1 – Функциональное использование лантаноидов

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Аккумуляторы														
Катализаторы														
Полировальные порошки														
Металлургия														
Магниты														
Керамика														
Стекло														
Люминофоры														
Другие														
<div> — основное, — незначительное, — не используется </div>														

Таблица П1.2 – Применение металлов в военных целях

Металл	Область применения	Технология	Пример
Nd, Pr, Sm, Dy, Tb	Системы управления и контроля	Сильные и компактные магниты	Ракеты «Томагавк», высокоточные бомбы, комплект оборудования на

			основе технологии <u>GPS</u> , преобразующий существующие свободно-падающие бомбы («тупые» бомбы, во всепогодные корректируемые («умные»), боеприпасы, « беспилотник » — летательный аппарат без экипажа на борту
Большинство лантаноидов	Радиоэлектронная борьба	Накопление энергии, усиление плотности	Постановщики помех, электромагнитный рельсотрон, система активного отбрасывания
Eu, Tb	Системы целенаведения	Усиление мощности и разрешающей способности	Лазерное наведение, лазеры воздушного базирования
Nd, Pr, Sm, Dy, Tb	Электромоторы	Сильные и компактные магниты	Интегрированный стартер-генератор, «Замволт» (DDG-1000), HMETD, JSF
Nd, La, Eu	Системы связи	Усиление и улучшение сигнала	Гидроакустические преобразователи, радары, MICAD

Европий применяется в технике в двух основных областях. Первое – в атомной энергетике и в системах защиты от излучений в качестве одного из самых эффективных поглотителей тепловых нейтронов. Второе - в качестве активатора люминофоров (например, в кинескопах цветных телевизоров). Применение нашел европий и в лазерной технике. Радиоактивный европий, полученный в атомных реакторах, использовали при лечении некоторых форм рака.

На купюре 50 евро под УФ-излучением видно свечение комплексных соединений Eu^{III} (оранжево-красные области) и Eu^{II} (зеленая и голубая области) из-за даун-конверсии.



При облучении нейтронами природного **тулия** образуется радиоактивный тулий (${}_{170}\text{Tm}$), который применяют чаще, чем природный тулий (${}_{169}\text{Tm}$). На основе этого изотопа были созданы **легкие компактные рентгеновские установки**, которые не нуждаются в электропитании. Миниатюрные тулиевые приборы пригодны для рентгенодиагностики в тканях и органах, которые трудно, а порой и невозможно просвечивать обычными рентгеновскими аппаратами. Гамма-лучами тулия просвечивают не только живые ткани, но и металл. **Тулиевые гамма-дефектоскопы** очень удобны для просвечивания тонкостенных деталей и сварных швов. Кроме дефектоскопов, препараты тулия-170 используют в **приборах-мутномерах**. По рассеянию гамма-лучей этими приборами определяют количество взвешенных частиц в жидкости.

Список литературы:

1. Конрад ван Хойтен. Пробуждение воли / Конрад ван Хойтен : / Пер. с англ. Н. Мальцевой, А. Мартыненко – К.: Изд-во «Наири», 2005. – 184 с.
2. Рудольф Штайнер. Принципы вальдорфской педагогики. Методика обучения и необходимые условия воспитания / Р. Штайнер: /пер. с нем. О. Каплиной – Ереван: Лонгин, 2012. – 160 с.
3. Изучение общей химии по методике нового образования взрослых

NALM/ Т.А. Христофорова, Т.В. Школьников, Г.Б. Фадеева, С.В.Ширяева
Методика навчання природничих дисциплін у середній та вищій школі»
(XXIII КАРИШИНСЬКІ ЧИТАННЯ): матеріали міжнар. наук.-практич.
конф.– Полтава:Астрія, 2016. – С.459 – 461

4. Редкоземельные элементы. Технология и применение/ под ред. Ф.
Виллани: пер. с англ. – М.: Металлургия, 1985. – 376 с.

5. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов. – 3-е
изд.– М.: Высш. шк., 1998. –743 с.

6. А. Постолатьева. Редкоземельные месторождения – особенности,
сложности и перспективы/ А. Постолатьева, А.Твердов, А.Жура// Золото и
технологии. – №1, – 2013. С.31 – 36

7. Популярная библиотека химических элементов: Сурьма-висмут.
– М.: Наука, 1973. – 248 с.

8. Венецкий С.И. О редких и рассеянных (Рассказы о металлах).
–М.:Металлургия, 1981. – 184 с.

9. О. М. Калугін, І.М. В'юник. Методичні вказівки до лабораторного
практикуму з курсу «Неорганічна хімія». – Харків:ХДУ, 1997. –72 с.

10. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ:Учеб.
пособие для вузов. 3-е изд., / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; Под
ред. Р.А.Лидина. –М.: Химия, 2000. – 480 с.

11. Zepf Volker. Rare Earth Elements. — Springer Berlin Heidelberg, 2013. —
157 p. Bünzli Jean-Claude G., Eliseeva Svetlana V. Intriguing aspects of
lanthanide luminescence // Chemical Science. — 2013. — Vol. 4. — P. 1939-
1949.

12. Eliseeva Svetlana V., Bünzli Jean-Claude G. Rare earths: jewels for
functional materials of the future // New Journal of Chemistry. — 2011. —
Vol. 35. — P. 1165-1176.

13.Chegwidden J., Kingsnorth D.J. Rare Earths: facing the uncertainties of
supply. 6th international rare Earths conference (2010).

14. Nagaiyar Krishnamurthy, Chiranjib Kumar Gupta. Extractive Metallurgy of Rare Earths. — 2nd ed. — CRC Press, 2015. — P. 1-84. — 839 p.

15. Valerie Bailey Grasso. Rare Earth Elements in National Defense: Background, Oversight Issues, and Options for Congress. Congressional Research Service, (2013).

16. Уточникова В.Н. Люминесценция комплексов лантанидов: основные применения/ В.Н. Уточникова – Nanometer.ru (4.10. 2010).

17. Теоретичні основи хімії рідкісних і розсіяних елементів/ М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, В.В. Штефан, М.М. Волобуєв – Харків: НТУ «ХПІ», 2011. – 424 с.

18. Химия и технология редких и рассеянных элементов: учеб. пособ. для вузов/ под ред. Большакова К.А. – М.: Высшая школа, 1976. – 368 с.

19. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: учеб. пособ./ Н.С.Ахметов, М.К.Азизова, Л.И.Бадыгина.–4-е изд. –М.: Высш. шк., 2002. –368 с.

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання лабораторних та самостійних робіт за темою: «Скандій, ітрій, лантан та лантаноїди. Основні властивості» при вивченні курсу “Загальної та неорганічної хімії” для студентів хімічних та загальнотехнічних спеціальностей денної та заочної форм навчання.

Російською мовою

Укладачі: ХРИСТОФОРОВА Тетяна Анатоліївна
БУЛАВІН Віктор Іванович
ШКОЛЬНИКОВА Тетяна Василівна
КРАМАРЕНКО Андрій Вікторович
АСЕСОВА Ірина Володимирівна

Відповідальний за випуск	проф. В. І. Булавін
Роботу по видання рекомендував	проф. Я.М. Пітак
Редактор	О.С.Самініна

План 2017 г., поз. 157

Підп. до друку Формат 60x84 1/16. Ум.друк.арк.
Папір офісний. Друк – ризографія. Гарнітура Таймс. Наклад 50 прим.

Зам. № Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХПІ».

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК №3657 від 24.12.09 2009 р.
61002, Харків, вул. Кирпичова, 2

Друкарня НТУ «ХПІ». 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2